

大分子偶联剂 KH570 - g - PLA 改性绢云母的制备与表征

张震¹, 胡应模^{1,2}, 庞宝宝¹, 武莎莎¹, 崔奎¹, 郭素芳^{1,3}

1. 中国地质大学(北京)材料科学与工程学院, 北京 100083;
2. 非金属矿物和固废资源材料化利用北京市重点实验室, 北京 100083;
3. 岩石矿物材料国家专业实验室, 北京 100083

中图分类号: TD985 文献标识码: A 文章编号: 1001-0076(2022)04-0045-06
DOI: 10.13779/j.cnki.issn1001-0076.2022.04.005

摘要 采用“一步法”复合改性工艺制备大分子偶联剂 KH570 - g - PLA 改性绢云母, 以改性前后绢云母的浊度和接触角为参数对绢云母表面改性工艺进行优化, 考察了改性剂用量、反应时间和反应温度对绢云母表面改性效果的影响。试验结果表明, KH570 - g - PLA 改性绢云母的最佳工艺条件为聚乳酸(PLA)用量 10%、反应温度 110 °C、反应时间 4 h, 此时其浊度为 809 NTU, 接触角为 66°。相比未改性绢云母, 浊度提高 196%, 接触角提高 285%。测试分析表明, 大分子偶联剂 KH570 - g - PLA 被成功偶联到绢云母表面, KH570 - g - PLA 改性绢云母的晶体片径变小, 团聚现象减弱, 分散性和疏水性提高, 结晶度降低, 耐热温度约为 705 °C。

关键词 绢云母; 聚乳酸; KH570; KH570 - g - PLA; 接枝共聚; 偶联作用

0 引言

绢云母是一种新型非金属矿物填料^[1-4], 在聚合物填充改性中主要发挥三个作用: 一是增量, 用以降低聚合物生产成本; 二是增强, 提高聚合物力学性能、耐热性能以及耐腐蚀性能等; 三是赋予特殊功能, 例如赋予聚合物导电、阻燃、耐磨等性能^[5-7]。但是绢云母在有机基体之中的相容性和分散性较差, 聚合物/绢云母复合材料的综合性能难以达到理想状态^[8]。因此可以设计一种大分子偶联剂对绢云母进行表面改性, 一方面通过改变大分子偶联剂的分子量和分子结构调节偶联剂的强度和模量, 另一方面绢云母表面大分子偶联剂能够与有机基体分子链形成强物理结合, 从而实现绢云母和高聚物之间界面结构的控制和优化。 γ -甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷(KH570)的甲氧基水解后产生的硅羟基能够与绢云母表面羟基结合形成

氢键或硅氧键, 两者之间具有偶联作用^[9]。此外, KH570 还能与 PLA 反应生成接枝共聚物类型的大分子偶联剂 KH570 - g - PLA^[10]。杨琳强等^[11]通过挤出反应制备了大分子偶联剂 KH570 - g - PLA, 考察了 KH570 - g - PLA 在聚乳酸/木粉(PLA/WF)复合材料中的偶联作用, 证明了 KH570 - g - PLA 可以提高 PLA 与 WF 之间的相容性和界面结合力。Duan 等^[12]将乙烯基三甲氧基硅烷(KH171)与聚乳酸进行接枝共聚得到大分子偶联剂 KH171 - g - PLA, 然后采用溶液法将 KH171 - g - PLA 与废皮革纤维(SLF)进行共混改性, 证明了 KH171 - g - PLA 可以提高 PLA 与 SLF 之间的界面结合力。本文根据“一步法”复合改性工艺^[13-18]创新性地制备了大分子偶联剂 KH570 - g - PLA 改性绢云母, 将其应用到高聚物之中, 可以改善聚合物/绢云母复合材料的综合性能, 对绢云母矿物资源化利用具有重大意义。

收稿日期: 2022-04-14

作者简介: 张震(1997—), 男, 硕士, 主要研究方向为矿物材料表面改性及其功能复合材料制备。

通信作者: 胡应模(1964—), 男, 教授, 博士生导师, 主要研究方向为矿物材料改性和高分子复合材料, E-mail: huyingmo@cugb.edu.cn。

1 试验

1.1 试验原料与仪器

绢云母, 325 目(45 μm)筛下, 灵寿县文蒙特云母; 聚乳酸(PLA), 3052D, 美国 NatureWorks; 过氧化苯甲酰, AR, 国药集团; γ -甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷(KH570), AR, 上海阿拉丁; 二氯甲烷, AR, 北京伊诺凯; 无水乙醇, AR, 国药集团。

激光粒度分析仪, Bettersize2000, 百特仪器; 扫描电子显微镜, JSM-7001F, 德国蔡司; 红外光谱分析仪, Spectrum100, 珀金埃尔默; X 射线粉晶衍射分析仪, D8Advance, Bruker Scientific Instruments; 热重分析仪, STA449F5, 德国耐驰。

1.2 KH570-g-PLA 改性绢云母的制备

“一步法”复合改性工艺制备大分子偶联剂 KH570-g-PLA 改性绢云母: 称取一定质量的聚乳酸树脂置入三口烧瓶中, 加入 10 mL 二氯甲烷, 加热至 110 $^{\circ}\text{C}$ 使聚乳酸彻底溶解, 再加入 50% KH570 和催化剂 1% 过氧化苯甲酰(BPO), 在 110 $^{\circ}\text{C}$ 下反应 2 h 得到大分子偶联剂 KH570-g-PLA; 然后添加 10 g 绢云母, 在设定温度和时间下进行大分子偶联剂改性绢云母反应; 改性反应结束后, 将制备产物用 10 mL 二氯甲烷溶解, 再用 10 mL 乙醇沉淀, 多次醇洗抽滤去除未参加反应的聚乳酸, 真空干燥至恒重, 最终得到 KH570-g-PLA 改性绢云母。

大分子偶联剂 KH570-g-PLA 改性绢云母机理如图 1 所示, 引发剂过氧化苯甲酰(BPO)热分解产生氧自由基, PLA 的叔碳氢被氧自由基夺取形成大分子自由基, 大分子自由基引发硅烷偶联剂 KH570 单体聚

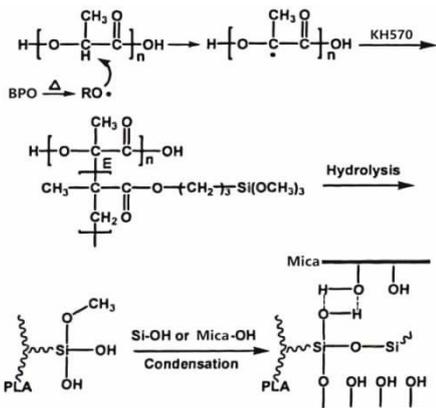


图 1 KH570-g-PLA 改性绢云母机理
Fig. 1 Mechanism of KH570-g-PLA modified sericite

合从而形成大分子偶联剂 KH570-g-PLA; KH570-g-PLA 的甲氧基部分水解生成硅羟基, 然后硅羟基与绢云母表面羟基形成氢键或者缩合生成 Si-O-Si 共价键, 最终得到 KH570-g-PLA 改性绢云母。

1.3 测试与表征

浊度测试: 称取 30 mL 液体石蜡置入烧杯之中, 再加入 0.6 g 绢云母, 充分搅拌后超声分散 30 min, 静置 4 h。静置结束后将上层清液倒入浊度瓶, 然后使用上海悦丰仪器 SGZ-2 型数显浊度仪测定其浊度。浊度越大, 证明改性绢云母的悬浮稳定性越好、分散性越好。

接触角测试: 称取 0.5 g 绢云母粉体用压片机压片, 压力为 10 MPa, 每份样品压 5 片, 使用上海中晨设备 JC2000D1 型接触角测量仪测定样品表面对水接触角, 每个样品要在水滴与样品接触的瞬間完成测量, 取五次测量的平均值为绢云母表面对水接触角。绢云母表面对水接触角越大, 说明疏水性越强, 亲油性越好。

2 结果与讨论

2.1 PLA 用量对绢云母改性效果的影响

反应温度设为 110 $^{\circ}\text{C}$, 反应时间设为 4 h, 此时 PLA 用量对绢云母改性效果的影响如图 2 所示。随着 PLA 用量的增加, 改性绢云母的浊度和接触角逐渐增大, 直至用量超过 10% 后基本持平, 此时改性绢云母的浊度为 809 NTU、接触角为 66 $^{\circ}$ 。PLA 用量超过 10% 后 KH570 和 PLA 的接枝聚合反应达到饱和状态, 因此继续加大 PLA 用量对绢云母的改性效果影响不大。因此大分子偶联剂 KH570-g-PLA 改性绢云母的 PLA 最佳用量为 10%。

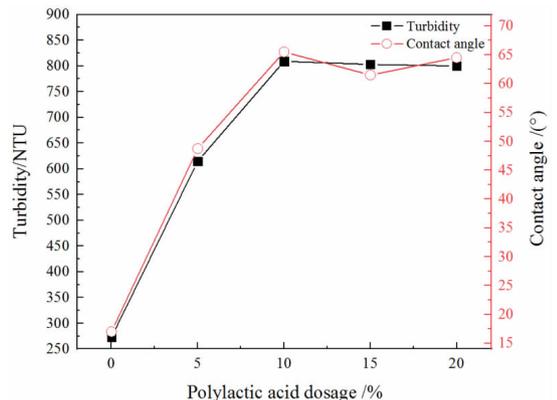


图 2 PLA 用量对绢云母改性效果的影响
Fig. 2 Effect of PLA dosage on the modification effect of sericite

2.2 反应温度对绢云母改性效果的影响

PLA 用量设为 10%, 反应时间设为 4 h, 此时反应温度对绢云母改性效果的影响如图 3 所示。随着反应温度的增大, 改性绢云母的浊度和接触角先增大后减小, 均在 110 °C 时达到最佳值。当反应温度低于 110 °C 时, 聚乳酸并未完全溶解, 大分子偶联剂 KH570 - g - PLA 的合成反应受到影响。当反应温度超过 110 °C 后, 二氯甲烷溶剂冷凝循环速率过快, KH570 和 PLA 的接枝聚合反应受到影响, 进而导致改性绢云母的浊度和接触角下降, 分散性和亲油性变差。因此大分子偶联剂 KH570 - g - PLA 改性绢云母的最佳反应温度为 110 °C。

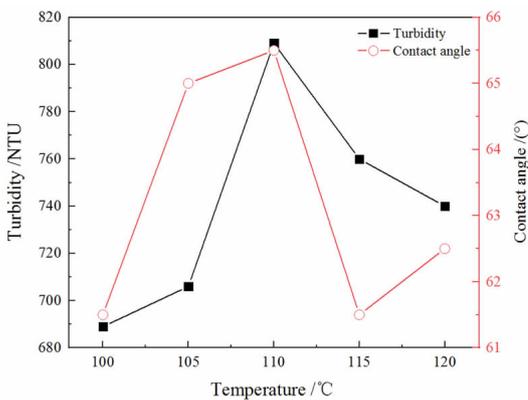


图 3 反应温度对绢云母改性效果的影响

Fig. 3 Effect of reaction temperature on the modification effect of sericite

2.3 反应时间对绢云母改性效果的影响

PLA 用量设为 10%, 反应温度设为 110 °C, 此时反应时间对绢云母改性效果的影响如图 4 所示。随着反

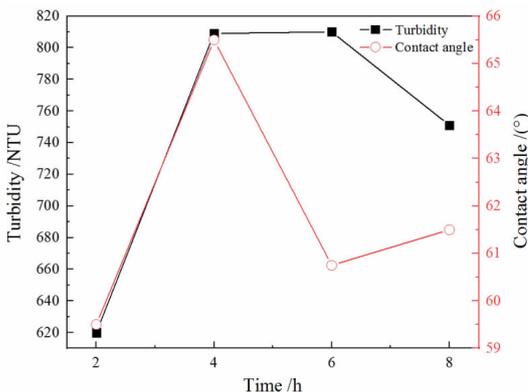


图 4 反应时间对绢云母改性效果的影响

Fig. 4 Effect of reaction time on the modification effect of sericite

应时间的增加, 改性绢云母的浊度先增大后减小且 4 h 和 6 h 时相差不大, 而接触角在 4 h 时达到最佳值。反应 4 h 时大分子偶联剂 KH570 - g - PLA 已基本完成对绢云母表面改性反应, 继续延长反应时间反而会因为 KH570 - g - PLA 产物较多导致改性绢云母的分散性和亲油性变差。因此大分子偶联剂 KH570 - g - PLA 改性绢云母的最佳反应时间为 4 h。

2.4 粒度分析

大分子偶联剂 KH570 - g - PLA 改性绢云母粒度分析测试结果如表 1 所示。改性后绢云母 d_{50} 和 d_{90} 均有所下降, 平均直径变小, 比表面积增大, 表明 KH570 - g - PLA 改性绢云母的粒径更小、分布更均匀、粉体活性更大。

表 1 绢云母改性前后粒度分析

Table 1 Size analysis of sericite before and after modification

Size analysi	$d_{50}/\mu\text{m}$	$d_{90}/\mu\text{m}$	Middiameter/ μm	BET/ $(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$
Unmodified	27.10	72.74	5.908	0.133
Modified	23.76	67.59	4.853	0.157

2.5 扫描电镜分析

图 5 是绢云母和大分子偶联剂 KH570 - g - PLA 改性绢云母在 10 000 倍下得到的 SEM 图。图 5(a) 表明改性前绢云母粉体呈不规则形态的细鳞片状结构, 片径大小不均, 厚度不一, 有明显的团聚现象, 分散性较差。图 5(b) 表明改性后绢云母仍呈片状结构, 但粉体片径变小, 厚度变薄, 团聚现象减弱。原因是大分子偶联剂 KH570 - g - PLA 与绢云母表面羟基发生偶联反应, 使绢云母的分散性变好。

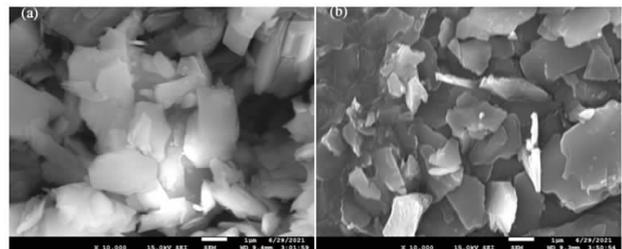


图 5 绢云母改性前后扫描电镜分析(a 改性前; b 改性后)

Fig. 5 SEM analysis of sericite before and after modification

2.6 红外光谱分析

绢云母、KH570 - g - PLA 改性绢云母以及大分子偶联剂 KH570 - g - PLA 的红外光谱分析如图 6 所示。

图 6(a) 为改性前绢云母红外曲线, 其中 $3\ 624\ \text{cm}^{-1}$ 代表绢云母的羟基 ($-\text{OH}$) 伸缩振动吸收峰; $1\ 012\ \text{cm}^{-1}$ 和 $826\ \text{cm}^{-1}$ 分别代表绢云母的 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 反对称伸缩振动吸收峰与对称伸缩振动吸收峰; $748\ \text{cm}^{-1}$ 代表绢云母的 $\text{Al}-\text{O}-\text{Si}$ 伸缩振动吸收峰; $530\ \text{cm}^{-1}$ 和 $474\ \text{cm}^{-1}$ 代表绢云母 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 键的弯曲振动吸收峰。图 6(b) 为 KH570-g-PLA 改性绢云母红外曲线, 明显新增了大量偶联剂 KH570-g-PLA 的特征吸收峰, 其中 $2\ 998\ \text{cm}^{-1}$ 和 $2\ 948\ \text{cm}^{-1}$ 代表 KH570-g-PLA 的饱和 $\text{C}-\text{H}$ 和 $-\text{CH}_3$ 伸缩振动吸收峰; $1\ 760\ \text{cm}^{-1}$ 代表 KH570-g-PLA 的 $-\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动吸收峰; $1\ 184\ \text{cm}^{-1}$ 代表 KH570-g-PLA 的 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 伸缩振动吸收峰。因此, KH570-g-PLA 成功偶联到绢云母表面, 得到了大分子偶联剂 KH570-g-PLA 改性绢云母。

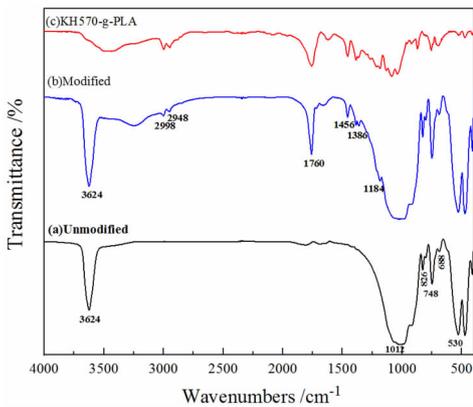


图 6 绢云母改性前后红外光谱分析 (IR)
Fig. 6 IR analysis of sericite before and after modification

2.7 X 射线衍射分析

大分子偶联剂 KH570-g-PLA 改性绢云母 XRD

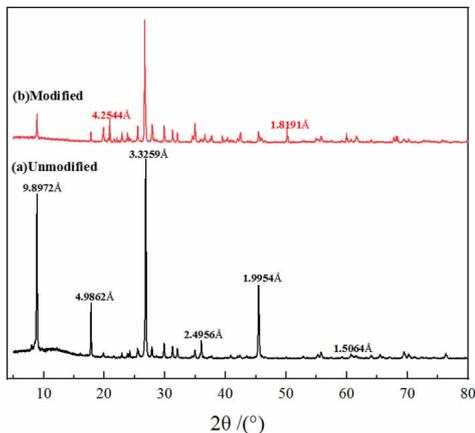


图 7 绢云母改性前后 X 射线衍射分析 (XRD)
Fig. 7 XRD analysis of sericite before and after modification

分析如图 7 所示。图 7(a) 表明改性前绢云母的特征衍射峰为 8.87° 、 17.79° 、 26.81° 、 35.99° 、 45.46° , 衍射峰强度较大, 峰形尖锐、明显、对称, 说明其结晶度较高。绢云母 $d(060) = 1.5064\ \text{\AA}$, 证明其为二八面体结构。图 7(b) 表明大分子偶联剂 KH570-g-PLA 的特征衍射峰为 20.88° 、 50.15° , 大分子偶联剂 KH570-g-PLA 已经偶联到绢云母表面, 使绢云母结晶度降低, 但并未改变绢云母的晶体结构, 不会影响绢云母本身的物理特性。

2.8 热重分析

大分子偶联剂 KH570-g-PLA 改性绢云母热重分析如图 8 所示。图 8(a) 表明改性前绢云母从室温到 $900\ ^\circ\text{C}$ 的温域范围内的总失重量约为 3.56% ; 绢云母粉体在 $721.9\ ^\circ\text{C}$ 之前重量变化不大, 曲线平稳, 而在 $721.9\ ^\circ\text{C}$ 失去结构水产生较大失重, 说明改性前绢云母粉体具有很好的耐高温性和热稳定性。图 8(b) 表明改性后绢云母从室温到 $900\ ^\circ\text{C}$ 的温域范围内的总失重量约为 7.92% , 说明改性绢云母表面 KH570-g-PLA 的含量约为 4.36% ; $241.7\ ^\circ\text{C}$ 的 DTG 峰为 KH570-g-PLA 的分解峰, KH570-g-PLA 的分解温度较高, 改性后绢云母粉体的热加工性能良好; 改性后绢云母在 $705.4\ ^\circ\text{C}$ 失去结构水, 说明 KH570-g-PLA 改性绢云母的耐高温性能和热稳定性依然良好。

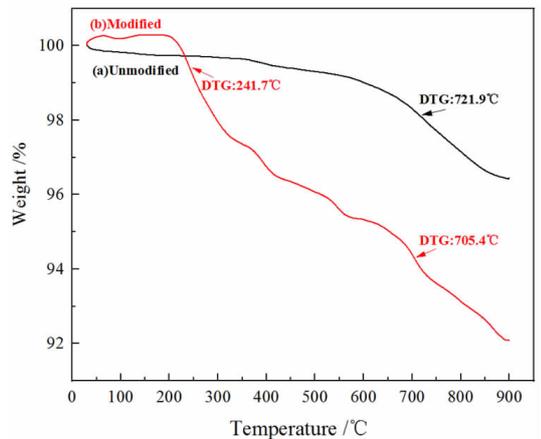


图 8 绢云母改性前后热重分析 (TG)
Fig. 8 TG analysis of sericite before and after modification

3 结论

采用“一步法”复合改性工艺制备了大分子偶联剂 KH570-g-PLA 改性绢云母, KH570-g-PLA 改性绢云母的最佳工艺条件为聚乳酸用量 10% 、反应温

度 110 ℃、反应时间 4 h,最佳粉体性能参数为浊度 809 NTU、接触角 66°。相比未改性绢云母, KH570 - g - PLA 改性绢云母的浊度提高了 196%,接触角提高了 285%,分散性和悬浮稳定性变好,疏水性和亲油性增大。测试与表征分析表明, KH570 - g - PLA 成功与绢云母表面羟基发生偶联反应, KH570 - g - PLA 改性绢云母的晶体片径变小,团聚现象减弱,分散性和疏水性提高,结晶度降低,粉体表面 KH570 - g - PLA 含量约为 4.36%,耐热温度约为 705.4 ℃,热加工性能、热稳定性和耐高温性能良好。

参考文献:

- [1] LIANG Y, YANG D, YANG T, et al. The stability of intercalated sericite by cetyl trimethylammonium ion under different conditions and the preparation of sericite/polymer nanocomposites[J]. *Polymers*, 2019, 11(5):900-911.
- [2] 岳晋充. 云母表面改性方法综述[J]. *科技创新与应用*, 2015, 1(31):7-8.
YUE J C. Review on surface modification methods of mica [J]. *Science & Technology Innovation and Application*, 2015, 1(31):7-8.
- [3] 兰黄鲜. 云母粉在 高分子材料改性中的研究进展[J]. *当代化工*, 2011, 40(2):177-179.
LAN H X. Research progress of mica powder in the modification of polymer materials[J]. *Contemporary Chemical Industry*, 2011, 40(2):177-179.
- [4] LISICHKIN G, OLENIN A. Hydrophobization of inorganic materials by chemical modification of the surface [J]. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2020, 93(1):1-13.
- [5] 尚丽娜,王如寅,关庆文,等. 聚乳酸纳米填充改性的研究进展[J]. *化工新型材料*, 2009, 37(9):21-23+51.
SHANG L N, WANG R Y, GUAN Q W, et al. Research progress of poly(lactic acid) nanofilling modification [J]. *New Chemical Materials*, 2009, 37(9):21-23+51.
- [6] JAIN S, MISRA M, MOHANTY A, et al. Thermal, mechanical and rheological behavior of poly(lactic acid)/talc composites[J]. *Journal of Polymers and the Environment*, 2012, 20(4):1027-1037.
- [7] HE H, LIU B, XUE B, et al. Study on structure and properties of biodegradable PLA/PBAT/organic-modified MMT nanocomposites[J]. *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, 2019, 2:1-18.
- [8] JIA S, WANG Z, ZHU Y, et al. Composites of poly(lactic acid)/thermoplastic polyurethane/mica with compatibilizer: morphology, miscibility and interphase[J]. *RSC Advances*, 2015, 5(120):98915-98924.
- [9] 钟振彪. 绢云母的表面改性及其高分子复合材料性能研究[D]. 合肥:合肥工业大学, 2011.
Zhong Z B. Study on surface modification of sericite and properties of polymer composites [D]. Hefei: Hefei University of Technology, 2011.
- [10] CHEN K, LI P, LI X, et al. Effect of silane coupling agent on compatibility interface and properties of wheat straw/poly(lactic acid) composites [J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2021, 182:2108-2116.
- [11] 杨琳强,金立维. 聚乳酸接枝硅烷偶联剂的制备及对聚乳酸/木粉复合材料的影响[J]. *高分子材料科学与工程*, 2016, 32(7):125-130.
YANG L Q, JIN L W. Preparation of poly(lactic acid) grafted silane coupling agent and its effect on poly(lactic acid)/wood powder composites [J]. *Polymer Materials Science and Engineering*, 2016, 32(7):125-130.
- [12] DUAN J, FAN C, LI Y, et al. Preparation and characterization of the covalent-integrated poly(lactic acid) and scrap leather fiber composites[J]. *Journal of Shanghai Jiaotong University (Science)*, 2012, 17(5):586-592.
- [13] 韩金光,李珠,王亮,等. 膨胀珍珠岩的复合改性工艺及其对混凝土性能的影响[J]. *新型建筑材料*, 2016, 43(10):98-101.
HAN J G, LI Z, WANG L, et al. Composite modification process of expanded perlite and its effect on concrete properties [J]. *New Building Materials*, 2016, 43(10):98-101.
- [14] 赵志涛,张廷友,吕召胜,等. 超高分子量聚乙烯加工改性研究进展[J]. *工程塑料应用*, 2012, 40(1):99-102.
ZHAO Z H, ZHANG T Y, LU Z S, et al. Progress in processing and modification of ultra-high molecular weight polyethylene. *Engineering Plastics Application*, 2012, 40(1):99-102.
- [15] 汪磊,周艳,贾德民. 橡胶/有机蒙脱土纳米复合材料的研究——不同改性工艺的影响[J]. *弹性体*, 2002, 1(4):20-23.
WANG L, ZHOU Y JIA D M. Study on rubber/organic montmorillonite nanocomposites: Influence of different modification processes [J]. *Elastomers*, 2002, 1(4):20-23.
- [16] REN H, ZHU J, BI Y, et al. One-step fabrication of transparent hydrophobic silica aerogels via in situ surface modification in drying process[J]. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 2016, 80(3):1-7.
- [17] 易宁波,姜波,黄玉东,等. 绢云母改性及其在 高分子材料中的应用进展[J]. *化学与黏合*, 2010, 32(5):47-49.
YI N B, JIANG B, HUANG Y D, et al. Modification of sericite and its Application in polymer Materials [J]. *Chemistry and Adhesives*, 2010, 32(5):47-49.
- [18] PENG L. Polymer modified clay minerals: A review[J]. *Applied Clay Science*, 2007, 38(1/2):64-76.

Preparation and Characterization of Sericite Modified by Macromolecular Coupling Agent KH570 - g - PLA

ZHANG Zhen¹, HU Yingmo^{1,2}, PANG Baobao¹, WU Shasha¹, CUI Kui¹, GUO Sufang^{1,3}

1. School of Materials Science and Technology, China University of Geosciences(Beijing), Beijing 100083, China;

2. Beijing Key Laboratory of Material Utilization of Nonmetallic Minerals and Solid Waste Resources, Beijing 100083, China;

3. National Laboratory of Rock and Mineral Materials, Beijing 100083, China

Abstract: The macromolecular coupling agent KH570 - g - PLA modified sericite were prepared by one - step composite modification process. The effects on the sericite surface modification efficiency of modifier dosage, reaction time and reaction temperature were investigated with the parameters of turbidity, and contact angle of sericite before and after modification, and the optimizational surface modification conditions of sericite were obtained. The optimal technological conditions of KH570 - g - PLA modified sericite were that the 10% of PLA was reacted with sericite at 110 °C for 4 h. The turbidity is 809 NTU and the contact Angle is 66°. Compared with unmodified sericite, its turbidity increased by 196%, and contact angle increased by 285%. The coupling agent KH570 - G - PLA was successfully coupled to the surface of sericite. And the KH570 - g - PLA modified sericite had a smaller crystal size, seldom agglomeration phenomenon, better dispersibility and hydrophobicity, lower crystallinity and the higher heat resistance temperature (about 705 °C).

Keywords: sericite; polylactic acid; KH570; KH570 - g - PLA; graft copolymerization; coupling effect

引用格式:张震,胡应模,庞宝宝,武莎莎,崔奎,郭素芳. 大分子偶联剂 KH570 - g - PLA 改性绢云母的制备与表征[J]. 矿产保护与利用, 2022, 42(4): 45 - 50.

ZHANG Zhen, HU Yingmo, PANG Baobao, CUI Kui, WU Shasha, GUO Sufang. Preparation and characterization of sericite modified by macromolecular coupling agent KH570 - g - PLA[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2022, 42(4): 45 - 50.

投稿网址: <http://kcbh.cbpt.cnki.net>

E - mail: kcbh@chinajournal.net.cn



通信作者简介:

胡应模,男,教授,博士生导师,于中国地质大学(北京)材料科学与工程学院材料化学教研室从事教学与科研工作,主要研究方向包括矿物材料的表面改性及其功能复合材料的制备与表征、高分子材料及其复合材料的开发及利用以及工业固废及尾矿的综合利用等,累计发表论文 130 余篇,其中 SCI 及 EI 收录 60 篇。